

Resultate.

Mit jeder der beiden Proben wurden 2 Analysen ausgeführt:

Fraktion III.

HfBr ₄ i. Vak.	AgBr i. Vak.	HfBr ₄ /4 AgBr	At.-Gew.
1.50702	2.27562	0.66225	177.80
1.32549	2.00162	0.66221	177.78
<u>2.83251</u>	<u>4.27724</u>	<u>0.66223</u>	<u>177.79</u>

Fraktion I + II.

HfBr ₄ i. Vak.	AgBr i. Vak.	HfBr ₄ /4 AgBr	At.-Gew.
1.33538	2.01436	0.66293	178.32
1.07786	1.62580	0.66297	178.35
<u>2.41324</u>	<u>3.64016</u>	<u>0.66295</u>	<u>178.33</u>

Mit den oben ermittelten Atomgewichtswerten A berechnet sich das Atomgewicht des Hafniums, wenn das verwendete Oxydpräparat p % ZrO₂ enthielt und Zr = 91.22 gesetzt wird, aus der Beziehung:

$$\text{HfO}_2 = \frac{\left(1 - \frac{p}{100}\right) (A + 32) \cdot \text{ZrO}_2}{\text{ZrO}_2 - \frac{p}{100} (A + 32)}$$

Auf diese Weise ergibt sich:

Fraktion	A	p	Hf
III	177.79	0.57 ± 0.06	178.64 ± 0.09
I + II	178.33	0.16 ± 0.02	178.57 ± 0.03

Der zweite Wert Hf = 178.57 verdient dabei den Vorzug, da er mit reinerem Material, also kleinerer Korrektur für den Zirkongehalt, gewonnen wurde. Wir runden indes auf eine Dezimale ab und betrachten den Wert

$$\text{Hf} = 178.6$$

als das zur Zeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Hafniums, dessen Unsicherheit 0.05 % nicht übersteigt.

98. N. W. Kondyrew: Elektrolytische Eigenschaften der magnesiumorganischen Verbindungen (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts in Petrograd.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

Das Lösen von metallischem Magnesium in ätherischen Lösungen verschiedener Bromide findet Verwendung zur Darstellung der entsprechenden magnesiumorganischen Verbindungen, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, insbesondere durch das Vermögen, verschiedene organische Verbindungen anzulagern, und so die Gewinnung komplizierter Moleküle metallorganischer Verbindungen ermöglichen, die bei der Zersetzung mit Wasser Magnesium-halogenid-hydroxyd und je nach den zur Reaktion verwendeten Ausgangsmaterialien verschiedene organische Verbindungen von kompliziertem Molekularbau liefern.

Ich habe schon immer vermutet, daß der Übergang von metallischem Magnesium in die Lösung von der Höhe der Lösungstension dieses Metalles abhängig sein und mit einer Änderung des elektrischen Zustandes dieses Systems zusammenhängen müsse, obgleich die Reaktion in wasserfreien Lösungen absolut trockner Verbindungen verläuft, die den elektrischen Strom nicht leiten.

Die Versuche bestätigten meine Annahme: Nimmt man z. B. zwei Platten, die eine aus metallischem Magnesium, die andere aus Platin, taucht sie in eine Lösung von Äthylbromid in trockenem Äther und verbindet sie mit einem Galvanometer, so zeigt dieses, sobald das Magnesium in Lösung zu gehen beginnt¹⁾, das Bestehen eines Stromes.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die bei der Reaktion entstehenden magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus $R.MgX$ in ätherischer Lösung typische Elektrolyte sind, und daß verschiedene Metallpaare beim Eintauchen in eine solche Lösung einen Potenzialunterschied aufweisen, je nach ihren elektropositiven oder -negativen Eigenschaften.

So wurden die elektromotorischen Kräfte folgender Paare bestimmt:

$$\begin{array}{l} \text{Pt} + \\ \text{Al} - \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{E} \\ \text{ } \end{array} \right. \begin{array}{l} 0.73 \text{ V.} \\ \text{ } \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Pt} + \\ \text{Mg} - \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{E} \\ \text{ } \end{array} \right. \begin{array}{l} 0.76 \text{ V.} \\ \text{ } \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Pt} + \\ \text{Fe} - \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{E} \\ \text{ } \end{array} \right. \begin{array}{l} = 0.2 \text{ V.} \\ \text{ } \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Pt} + \\ \text{Cu} - \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{E} \\ \text{ } \end{array} \right. \begin{array}{l} 0.02 \text{ V.} \\ \text{ } \end{array}$$

Durch die elektrolytischen Eigenschaften der magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus $R.MgX$ kann man ihre außerordentliche Veranlagung zu verschiedenen Umsetzungen erklären, besonders anschaulich bei der Einwirkung von Schwermetallsalzen²⁾.

Für die elektrolytischen Untersuchungen wurden die magnesiumorganischen Verbindungen meistens aus absolut trocknen Materialien dargestellt und bis zur völligen Absetzung der suspendierten Teilchen stehengelassen; die so erhaltene, ganz farblose und klare Lösung wurde nun in einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparate unter Anwendung verschiedener Elektroden der Elektrolyse unterworfen. In allen Fällen, wo als Anode eine Platte von metallischem Magnesium diente, setzte sich auf der Kathode metallisches Magnesium in Form silberglänzender Flitter ab, die die Kathode in lockerer Schicht bedeckten. Die Absetzung findet bei $15-20^{\circ}$ statt. Bei Anwendung einer Zink-Anode setzt sich das Zink auf der Kathode in sekundärer Reaktion als eine dichte Schicht ab. Jedoch nicht alle Metalle, die als Anode Verwendung fanden, lösen sich bei der Elektrolyse unter Bildung entsprechender metallorganischer Verbindungen, was sofort in einer Änderung der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommt.

Von den bei der Elektrolyse angewandten Anoden lösen sich Zn, Al, Mg; ungelöst bleiben Pt, Cu, Fe, Pb, Sn, Co, Ni, Ag. Für die bei der Elektrolyse sich lösenden Metalle konnte festgestellt werden, daß sie beim Lösen das Faradaysche Gesetz streng befolgen und in wasserfreien Lösungen die gleiche Anzahl Ladungen tragen, wie in wäßrigen.

Elektrolyse von $C_2H_5.MgBr$.

In die farblose Lösung von $C_2H_5.MgBr$ wurden Elektroden aus Platin (Kathode) und Magnesium (Anode) getaucht. Der Strom zeigte die Stärke

¹⁾ Bei absoluter Wasserfreiheit tritt die Reaktion sofort ein.

²⁾ N. W. Kondyrew und D. A. Fomin, *Ж.* **47**, 190 [1915].

$A = 0.05$; $W = 15$, die konstant blieb, was darauf deutet, daß die Konzentration der Lösung der magnesiumorganischen Verbindung ebenfalls konstant blieb. Auf der Kathode wuchs allmählich ein funkelndes, moosartiges, metallisch glänzendes Gebilde, das manchmal kleine Ketten bildete, die bei der Annäherung an die Kathode und bei der Berührung mit ihr einige Vergrößerung der Leitfähigkeit bis $A = 0.06$ hervorriefen; die Ketten wurden ab und zu auf mechanischem Wege entfernt. Auf der Anode wurde kein Gebilde beobachtet. Die Dauer der Elektrolyse betrug 50 Minuten.

Gewichtszunahme der Kathode des Voltameters:

Gewicht der Kupfers nach dem Versuch	17.3519
Gewicht des Kupfers vor dem Versuch	17.3125
	0.0394

Menge des in Lösung gegangenen Magnesiums:

Gewicht des Magnesiums vor dem Versuch	1.0446
Gewicht des Magnesiums nach dem Versuch	1.0287
	0.0159

Folglich: $0.0394:0.0159 = 2.5$; $Cu:Mg = 63.6:24.3 = 2.6$; also: $0.0394:0.0159 = Cu:Mg$,

Das Magnesium befolgt zweifellos das Faradaysche Gesetz, seine Zweiwertigkeit in wasserfreien Lösungen ist bestätigt.

Die Untersuchung der auf der Kathode niedergeschlagenen Substanz zeigte, daß sie metallischen Glanz besaß und aus sehr kleinen Blättchen bestand. Sie tauchte in Äthylenbromid ($D. = 2.191$) nicht unter; sie brennt mit einer Magnesiumflamme und hinterläßt hierbei ein voluminöses, weißes Oxyd, das durch chemische Analyse als MgO erkannt wurde; beim Einführen in eine Lösung von Äthylbromid in Äther tritt unter stürmischer Reaktion völlige Lösung ein. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sich auf der Kathode metallisches Magnesium abscheidet.

Elektrolyse von $C_2H_5.MgBr$ mit Zink-Anode und Platin-Kathode.

Der Widerstand des Elektrolyten nahm im Laufe der Zeit etwas zu. Die Elektrolyse bietet augenfällig ein ganz anderes Bild als im vorhergehenden Falle; nur zu Beginn, solange die Zink-Ionen die Kathode noch nicht erreicht haben, ist auf derselben die Bildung einer funkelnden Abscheidung von Magnesium bemerkbar; später setzt sich eine dichte, graue, metallisch matt-glänzende Schicht ab; sie ist an der Luft sehr beständig, brennt mit grünlich-hellblauem Licht, fällt im Äthylenbromid zu Boden, löst sich in verd. Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung, wird durch H_2S bei den Fällungsbedingungen des Zinks gefällt, reagiert nicht mit Bromiden unter Bedingungen, wo metallisches Magnesium in Reaktion tritt; es setzt sich also in diesem Falle metallisches Zink ab.

Das Maß seines Lösens in $C_2H_5.MgBr$ unter der Wirkung des Stromes ist gleichfalls dem Äquivalent proportional:

Gewicht der Zinkplatte vor dem Versuch	2.4451
Gewicht der Zinkplatte nach dem Versuch	2.3600
	0.0851
Gewicht des Kupfers im Voltameter	17.4339
Gewicht des Kupfers nach dem Versuch	17.3517
	0.0822

$0.0851:0.0822 = 1.03$; $Zn:Cu = 65.4:63.6 = 1.03$; also: $0.0851:0.0822 = Zn:Cu$.

Die Elektrolyse von $C_2H_5.MgBr$ mit Kupfer-Anode und Platin-Kathode ergab auch ein eigenartiges Bild. Die Elektrolyse fand statt bei $A = 0.05$; $W = 33-43$; die erwartete Färbung des Elektrolyts beim Eintritt der Kupfer-Ionen wurde fast gar nicht beobachtet, nur eine schwache Rosa-färbung der Lösung trat ein. Auf der Kathode wurde die bekannte Bildung des funkelnden Magnesiums erhalten.

Gewicht der Kupfer-Anode vor dem Versuch	2.0355
Gewicht der Kupfer-Anode nach dem Versuch	2.0351
	0.0004
Gewichtszunahme des kupfernen Voltameters	17.4663
	17.4339
	0.0324

Das Kupfer bleibt so gut wie ungelöst, auf dem Platin setzt sich, wie die Analyse zeigte, metallisches Magnesium ab.

Die Elektrolyse von $C_2H_5.MgBr$ mit Platin-Kathode und Aluminium-Anode bedingt eine allmähliche Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Min.	0	3	5	8	19	26	46	50
A	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06
W	43	33	27	23	16	12	11	11

Die entstehende aluminiumorganische Verbindung besitzt bedeutende elektrische Leitfähigkeit. Auf der Kathode setzt sich, wie die Analyse zeigte, metallisches Magnesium ab. Das Lösen der Aluminium-Anode folgt dem Faradayschen Gesetze:

Gewichtsabnahme des Aluminiums	0.7558
	0.7410
	0.0148
Gewichtszunahme des Kupfers im Voltameter	17.5145
	17.4602
	0.0543

Berücksichtigt man, daß sich die Äquivalente von Cu und Al wie 3:2 verhalten, so folgt:

$$0.0543:0.0148 = 3.6; (Cu.3):(Al.2) = 3.5.$$

Aluminium ist in wasserfreien Lösungen dreiwertig.

Elektrolyse von $CH_3.CH_2.CH_2.MgBr$.

Elektroden: Pt und Mg.

Die Leitfähigkeit ist bedeutend geringer als bei $C_2H_5.MgBr$. $A = 0.03$; $W = 35$. Auf der Kathode setzt sich metallisches Magnesium ab.

Gewichtsabnahme des Magnesiums	1.0320
	1.0166
	0.0154
Gewichtszunahme des Kupfers im Voltameter	19.1200
	19.0822
	0.0378

$$0.0378:0.0154 = 2.45, 63.6:24.3 = 2.5; \text{ also: } 0.0378:0.0154 = Cu:Mg.$$

Elektrolyse von $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.MgBr}$ mit den Elektroden $\overset{-}{\text{Pt}}$ und $\overset{+}{\text{Zn}}$.

Auch hier, wie bei der Elektrolyse von $\text{C}_2\text{H}_5\text{.MgBr}$ mit denselben Elektroden, nimmt der Widerstand im Laufe der Zeit zu.

Gewichtsabnahme des Zinks.	2.3419
	2.3200
	0.0219
Gewichtszunahme des Kupfers im Voltameter	13.9848
	13.9655
	0.0193

also: $0.0219:0.0193 = \text{Zn:Cu}$.

In diesem Falle setzt sich auf der Kathode metallisches Zink ab, was durch die Untersuchung bestätigt wurde.

Elektrolyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{.MgBr}$.

Als Elektroden dienten $\overset{-}{\text{Pt}}$ und $\overset{+}{\text{Zn}}$; der Widerstand des Elektrolyts ist beträchtlich; $A = 0.02$; $W = 42$.

Gewichtszunahme im kupfernen Voltameter	14.0005
	13.9850
	0.0155
Gewichtsabnahme des Zinks.	2.3198
	2.3025
	0.0173

$0.0173:0.0155 = 1.1$, $\text{Zn:Cu} = 1.0$; also: $0.0173:0.0155 = \text{Zn:Cu}$.

Zur Aufklärung des Zweifels, ob nicht etwa die Leitfähigkeit der magnesiumorganischen Verbindungen durch Gegenwart von Ätheraten des Magnesiumhalogenids bedingt ist, wurde unter Anwendung konstanter unbeweglicher Platin-Elektroden die Leitfähigkeit folgender Substanzen geprüft, relativ ausgedrückt in Teilstrichen des Galvanometers:

Lösung von Jod in trockenem Äther	8.0	Teilstriche
Lösung von MgJ_2 in trockenem Äther	2.5	„
metall. Magnesium + Jod in Äther im Reaktionsstadium	8.0	„
$\text{C}_2\text{H}_5\text{.MgBr}$	43.0	„
$\text{C}_2\text{H}_7\text{.MgBr}$	42.0	„
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.MgBr}$	12.5	„

Hieraus ist deutlich zu ersehen, daß die Magnesiumhalogenid-Ätherate, wenn sie auch in der magnesiumorganischen Verbindung enthalten sein sollten, keinesfalls deren Leitfähigkeit bedingen.